

# METHOD OF FORMING SURFACE COVERING METAL LAYER

**Publication number:** JP57155363 (A)

**Publication date:** 1982-09-25

**Inventor(s):** HASHIMOTO KOUJI; ASAMI KATSUHIKO +

**Applicant(s):** HASHIMOTO KOUJI +

**Classification:**


- international: C22C1/02; C23C10/28; C23C10/30; C23C26/00; C23C26/02; C23C28/02; C22C1/02; C23C10/00; C23C26/00; C23C26/02; C23C28/02; (IPC1-7): C23C9/00; C23C17/00


- European: C23C26/02

**Application number:** JP19810037898 19810318

**Priority number(s):** JP19810037898 19810318

**Also published as:**

 JP2029741 (B)

 JP1611631 (C)

## Abstract of JP 57155363 (A)

**PURPOSE:** To form a uniform surface covering metal layer with an arbitrary composition, by producing a metal layer on a substrate metal material, and irradiating a beam having a controlled high energy density. **CONSTITUTION:** A metal powder having a prescribed composition is applied on a substrate metal material 1 for example of carbon steel or the like, or metals having a prescribed composition are plated or spray-coated on the material 1, so that a metal coat is formed. Then a high energy density beam 2 such as a laser beam, an electron beam, etc. having a suitable energy density is irradiated, while the beam 2 or the substrate metal material 1 is moved. By this beam scanning, the volume of the metals to be melted is controlled, and the surface covering metal layer and part of the substrate metal 1 with a prescribed thickness are melted, alloyed, and homogenized.; Further, by controlling the volume of the metals to be melted and the melting period, elevation of temperature of the surrounding metal is avoided, and controlling heating of the melted part, quenching of the melted part due to the heat conduction to the adjacent metal can be realized.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—155363

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 23 C 9/00  
17/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7333—4K  
7537—4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)9月25日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 表面被覆金属層の作製方法

⑯ 発明者 浅見勝彦

仙台市太白2丁目5—3

⑰ 特 願 昭56—37898

⑱ 出 願 人 橋本功二

⑲ 出 願 昭56(1981)3月18日

泉市将監2丁目25—5

⑳ 発 明 者 橋本功二

㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤正年 外2名

泉市将監2丁目25—5

明 細 書

1. 発明の名称

表面被覆金属層の作製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下地金属材料上に、金属粉を塗布又はバイ  
ンダーを介して振り掛けて金属層を形成させ  
るか、若しくはメッキ法、溶射法により金属  
層を形成させた後、該金属層上よりレーザー  
ビーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビ  
ームを照射して溶融、合金化せしめるに際し、  
前記金属層の組成及び厚さを制御するととも  
に被照射体を移動するか又はビームを移動し  
て溶融深さを制御することにより、金属層と  
下地金属材料の表面から所定の厚さ部分とを  
同時に溶融、合金化ならびに均質化すること  
を特徴とする表面被覆金属層の作製方法。

(2) 下地金属材料上に、金属粉を塗布又はバイ  
ンダーを介して振り掛けて金属層を形成させ  
るか、若しくはメッキ法、溶射法により金属  
層を形成させた後、該金属層上よりレーザー

ビーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビ  
ームを照射して溶融、合金化せしめるに際し  
前記金属層の組成及び厚さを制御するとともに  
被照射体を移動するか又はビームを材料の表  
面から所定の厚さ部分を同時に溶融合金化な  
らびに均質化し、併せて溶融後周辺金属への  
熱伝導による溶融部の急冷を行うことを特徴  
とする表面被覆金属層の作製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、通常の金属材料上に任意の組成の均  
一な表面被覆金属層を設ける方法に関するもの  
である。

元来、金属材料が具備することを要求される特  
性の中には、金属材料の表面層のみが保有してい  
れば十分であつて、必ずしも金属材料全体が備え  
ている必要のないものがたくさんある。そして、  
このような特性を金属材料の表面層に付与する金  
属表面被覆層の作製方法としては、従来は溶融メ  
ッキ、化学メッキ、電気メッキ、拡散浸透メッキ、  
気相メッキ、真空メッキ等の各種メッキ法あるい

は溶射法その他が行われている。しかし、これらの方法では、被覆できる金属の多くは単体であり、また被覆できる金属の種類に限界があつて、多くの場合欠陥の密度が高く、均一被覆とけなり難いだけでなく、下地金属材料との密着性が不十分なことも多い。したがつて、従来の方法による表面被覆層には、高強度、高耐摩耗性、高耐食性、特殊な表面活性などを期待することは困難である。

これに対し、レーザービーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビームは、エネルギー密度と照射時間を適当に制御することによつて、どのような表面金属層であろうと局所的に熔融するのに適している。本発明者らは、このような高エネルギー密度ビームの特性を利用して、あらかじめ塗布あるいは被覆した金属と下地金属材料の一部所定の厚さ部分とを同時に熔融、合金化ならびに均一化することによつて、任意の組成と特性を備えかつ下地金属材料に密着した所定の厚さの表面金属層を作成し得ることを見出し、本発明に到達したものである。

いる。本発明者らはこのような高エネルギー密度ビームの特性を利用して、あらかじめ塗布あるいは被覆した金属と下地金属材料の表面から所定の厚さを同時に短時間熔融、合金化ならびに均一化したのち、周辺の大きな体積の固相金属へ放熱して急冷することによつて、任意の組成と特性を備えかつ下地金属材料に密着した所定の厚さの表面被覆非晶質合金層を作成し得ることを見出したものである。すなわち、本発明の第1の発明の要旨とするところは、下地金属材料上に、金属粉を塗布又はバインダーを介して振り掛けて金属層を形成させるか、若しくはメッキ法、溶射法により金属層を形成させた後、該金属層上よりレーザービーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビームを照射して熔融、合金化せしめるに際し、前記金属層の組成及び厚さを制御するとともに被照射体を移動するか又はビームを移動して熔融深さを制御することにより、金属層と下地金属材料の表面から所定の厚さ部分とを同時に熔融、合金化ならびに均質化することを特徴とする表面被覆金属層の

又、通常合金は、固体状態では結晶しているが、合金組成を限定して熔融状態から急冷凝固させると、固体状態でも液体状態に類似した結晶構造を持たない非晶質構造が得られ、このような合金を非晶質合金という。この非晶質合金は、従来の実用金属材料に比べて著しく高い強度、硬度、耐摩耗性など優れた機械的性質を保有し、また放射線損傷を受けず、かつ組成によつては異常に高い耐食性や特殊な表面活性を示す。本発明の第2の発明は、通常の金属材料を下地金属として、結晶質の現用金属では実現し得ない優れた特性を持つ非晶質合金を、下地金属材料に密着した欠陥のない表面被覆層として作製する方法に関するものである。そして、この表面被覆非晶質合金層を作製するには、熔融状態で所定の組成になつている表面層を急冷しなければならない。レーザービーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビームは、エネルギー密度と照射時間を適当に制御することによつて、どのような表面金属層であろうと周辺部の昇温を避けながら局所的に熔融するのに適して

作製方法なるものであり、又本発明の第2の発明の要旨とするところは、下地金属材料上に、金属粉を塗布又はバインダーを介して振り掛けて金属層を形成させるか、若しくはメッキ法、溶射法により金属層を形成させた後、該金属層上よりレーザービーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビームを照射して熔融、合金化せしめるに際し、前記金属層の組成及び厚さを制御するとともに被照射体を移動するか又はビームを移動して熔融深さを制御することにより、金属層と下地金属材料の表面から所定の厚さ部分とを同時に熔融、合金化ならびに均質化し、併せて熔融後周辺金属への熱伝導による熔融部の急冷を行うことを特徴とする表面被覆金属層の作製方法。なるものである。

以下、本発明について詳細に説明すると、炭素鋼のような通常の金属材料を下地とし、これに所定の組成の金属粉を塗布するかあるいは被覆層の平均組成が所定の組成である金属被覆を施したのち、適当なエネルギー密度に制御したレーザービーム、電子ビーム等の高エネルギー密度ビームを

照射し、この間同ビームを移動するか又は被照射体である下地金属材料側を移動し、結果として金属表面を同ビームで走査して溶融する体積を制御することによつて、あらかじめ塗布あるいは被覆してある金属層および下地金属の一部所定の厚さの部分の溶融、合金化ならびに均質化する。

溶融体積の制御は、塗布層あるいは被覆層が下地金属材料の一部と合金化する程度を制御することに相当し、したがつて生成する表面被覆層の厚さならびに組成を制御し、併せて表面被覆層の下地金属との密着性を保証する。このことによつて、所定の組成と性質を保有し、かつ下地金属材料と密着した均一な表面被覆金属層を所定の厚さに作成し得る。

本発明の第2の発明である表面被覆非晶質合金層の作成のために、あらかじめ塗布あるいは被覆する金属と下地金属表面の所定の厚さの部分とを、高エネルギー密度ビームで同時に溶融して生じる溶融合金の組成が、急冷することによつて非晶質合金になるように、あらかじめ塗布あるいは

被覆しておく金属の平均組成を特に限定する。更に、溶融体積と溶融時間を制御して、周辺金属の昇温を避けると共に、溶融部への入熱を制御することによつて溶融後溶融部に比べて大きな体積をもつ周辺の金属への熱伝導による溶融部の急冷を実現させる。このことによつて、所定の組成と性質を保有し、かつ下地金属と密着した均一な表面被覆非晶質合金層を所定の厚さに作成し得る。

本発明において、あらかじめ塗布あるいは被覆した金属と下地金属の一部を同時に溶融し、合金化する必要があるのは次の理由による。あらかじめ塗布あるいは被覆した金属と下地金属の一部を同時に溶融して合金化することを行わず、あらかじめ塗布あるいは被覆した金属のみを溶融する場合には、生成する表面被覆層が下地金属から剝離し易く、下地金属に密着した表面被覆金属層の作製が困難になるだけでなく、溶融金属から下地金属への熱伝導が不十分になるため溶融金属の急冷を実施し難く、表面被覆非晶質合金層の作製が困難だからである。

なお、表面被覆非晶質合金層の作成のための溶融急冷による非晶質化には、合金が一種あるいは二種以上の半金属を含むことがしばしば必要である。したがつて、本発明にいうあらかじめ塗布あるいは被覆層には、金属に限らず半金属が含まれることがあり、時には非金属が含まれることがある。更に、これら半金属は一般に蒸気圧が高くまた容易に酸化されるために、溶融時に蒸発および酸化によつて半金属の一部が失われるので、半金属の添加が必要な場合には、あらかじめ塗布あるいは被覆する金属層には蒸発および酸化によつて失われる量を推定して過剰に半金属を添加しておくことが必要な場合もある。

また、高エネルギー密度ビーム照射によつて溶融生成した合金が、溶融状態から急冷することによつて非晶質合金となり得る組成であつても、非晶質合金を得ることが目的でなく、結晶質合金被覆の生成を目的とする場合には、溶融部周辺の固体金属の昇温を避けるという溶融部の急冷非晶質化の前提条件が不必要となる。このため、非晶質

合金層作製に比べて、大きな溶融体積および長い溶融時間に制御することも可能である。したがつて、溶融体積および溶融時間の制御は、あらかじめ塗布あるいは被覆した金属と下地金属のどの厚さまでを溶融合金化させるかを制御することが主目的となる。

一方、大気中における高エネルギー密度ビームの照射は、照射される金属の酸化を防止するために、通常窒素ガス等の不活性ガスを金属に吹き付けながら行う。この不活性ガスを吹き付けることあるいは金属を移動することによる表面塗布金属粉の飛散は、流動パラフィンなど適当な液体バインダーで満ちた湿り気を持たせ金属粉を下地金属表面に塗布するか、又は上記液体で濡した下地金属表面に振り掛けることが必要であり、更に必要な場合にはこれらを乾燥あるいは熱処理することによつて、下地金属表面に金属粉を密着させて飛散を防止する。また、金属粉を粉層塗布すること、各種メッキ法、溶射法その他の方法のうち一つの方法あるいは二つ以上の方法によつて多層被覆す

ること、金属被覆と金属粉塗布を共に行うことなどは高エネルギー密度ビーム処理には好適であつて何ら支障はない。更に、金属粉の塗布あるいは金属被覆と高エネルギー密度ビーム処理を繰返すことも、また高エネルギー密度ビーム処理を一つの表面層に繰返して施すことも目的に応じて有効である。

更に、本発明に用い得る高エネルギー密度ビームは、レーザービーム、電子ビームに限らず限られた体積の金属表面を短時間に溶融し得るエネルギー密度のビームであればどのようなものであつても原理的に使用できる。さらに複数のビームを同時に金属に照射することは、処理時間を短縮し効果的である。なお、高エネルギー密度ビーム照射による金属の昇温を避けるため、既照射部を水その他によつて冷却することも本発明の達成に有効である。

次に、実施例によつて本発明の説明を補足すると共に効果を示す。

#### 実施例 1

を被覆する目的で厚さ10mmの軟鋼板の表面に厚さ15 $\mu$ mのニッケルメッキを施し、次いで厚さ30 $\mu$ mのクロムメッキを施した。この軟鋼板(3)を第2図に模式的に示すように、300WのCO<sub>2</sub>レーザービーム(4)を金属表面におけるビーム直径を100 $\mu$ mとして照射した。この間レーザービーム(4)の照射は、軟鋼板(3)の左端から開始し、該軟鋼板(3)をx方向に右から左へ11cm/秒の速度で移動した。ビーム(4)の照射が軟鋼板の右端へ達すると、軟鋼板(3)をy方向に100 $\mu$ m移動し、次いでx方向左から右へ同じく11cm/秒の速度で移動した。このレーザービーム(4)の照射により、クロムメッキ層、ニッケルメッキ層と共に下地軟鋼板の一部も溶融し、ほぼFe-23Cr-14Niオーステナイトステンレス鋼に対応する組成の被覆が約120 $\mu$ mの厚さに生成した。

#### 実施例 3

非晶質Ni-Fe-Cr-P合金層による軟鋼丸棒の被覆の一例であつて、厚さ約70 $\mu$ mに非晶質

軟鋼丸棒をフェライトステンレス鋼で被覆する一例であつて、160 $\mu$ mの厚さの25Crフェライトステンレス鋼で軟鋼丸棒表面を被覆する目的で電解クロムを粉砕し、300メッシュの篩にかけた粉末を用い、これを流動パラフィンで濡した直径20mmの軟鋼丸棒の外表面に丸棒を回転しながら一様に振り掛けた。この丸棒を第1図に模式的に示すように軸線を中心として100rpmの速度で回転させながら一回転の間に軸線に平行に90 $\mu$ mずつ連続的に移動した。この回転と移動の間、300WのCO<sub>2</sub>レーザー(2)を用い、丸棒表面におけるレーザービームの直径を100 $\mu$ mとして丸棒(1)の表面に照射した。この結果クロム粉と下地軟鋼の一部が均一に溶融し、約30Crフェライトステンレス鋼に対応する厚さ130 $\mu$ mの表面被覆金属層が得られた。

#### 実施例 2

軟鋼板にオーステナイトステンレス鋼による被覆する一例であつて、厚さ140 $\mu$ mの20Cr-12Niオーステナイトステンレス鋼で軟鋼板

Ni-14Fe-14Cr-18P(但し、表面被覆非晶質合金層を作製することの実施例においては物質の組成をあらわす式の数値はいずれも原子パーセント)の合金被覆を行う目的で、直径20mmの軟鋼丸棒に50 $\mu$ mの厚さにNi-25Pメッキを施し、更に10 $\mu$ mの厚さにCrメッキを施した。これを第1図に準じ440rpmの回転速度で回転させかつ一回転の間に軸線に平行な方向に70 $\mu$ mずつ連続的に移動させた。この回転ならびに移動の間400WのCO<sub>2</sub>レーザーを用い丸棒上のビーム直径を100 $\mu$ mとして照射を行つた。この結果Crメッキ層、Ni-Pメッキ層ならびにメッキ層の内側の軟鋼棒の深さ10 $\mu$ mまでが均一に溶融合金化したのち急冷され、目的通り約70 $\mu$ mの厚さの非晶質Ni-14Fe-14Cr-18P合金層が、下地軟鋼丸棒に密着して生成した。表面被覆層は非晶質化しているため第3図(a)および(b)に示すように、結晶質の炭素鋼あるいはステンレス鋼に金属組織があらわれるナイトールエッチ(a)およびしゅう酸電解エッチ

(b)によつても結晶の金属組織はあらわれない。  
また第3図(c)(d)(e)(f)に示すように、非晶質合金  
中では $Ni$ 、 $Fe$ 、 $Cr$ 、 $P$ が均一に分布している〔但し、  
第3図(a)(b)は反射電子像 (c)は $Ni K\alpha$  ( $n=2$ )、  
(d)は $Fe K\alpha$  ( $n=2$ )、(e)は $Cr K\alpha$  ( $n=2$ )、(f)は $P K\alpha$  ( $n=2$ )の夫々X線像〕

#### 実施例 4

非晶質 $Fe-Cr-P-C$ 合金層による軟鋼板の被覆  
の一例であつて、厚さ約 $55\mu m$ に非晶質 $Fe-7Cr-12P-6C$ (但し、表面被覆非晶質合金層  
を作製するこの実施例においては物質の組成を  
あらわす式の数値はいずれも原子パーセント)  
合金を軟鋼板に被覆する目的で白銑、りん化鉄  
および電解クロムを5:4:1の重量比で混合  
したのを粉砕し、300メッシュの篩にかけた  
粉末とし、これを流動パラフィンで濡した厚さ  
 $10\mu m$ の軟鋼板に振り掛けレーザービーム処理  
用表面とした。これに200Wの $CO_2$ レーザー  
ビームを金属表面におけるビーム直径を $100\mu m$   
として照射した。第2図に示す照射方法に準

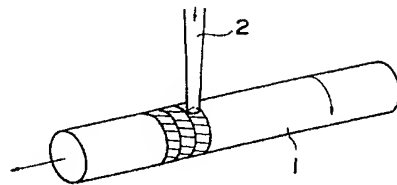
じて軟鋼板の左端から照射を開始し、軟鋼板を  
 $x$ 方向右から左へ $43.6\text{ cm/秒}$ の速度で移動させ  
た。ビーム照射が軟鋼板の右端に達すると軟鋼  
板 $y$ 方向に $70\mu m$ 移動し、次いで $x$ 方向左から  
右へ上記と同一速度で移動させた。これを繰返  
すことによつて軟鋼板を隙間なくレーザービー  
ムで走査した。この結果平均約 $50\mu m$ の厚さに  
非晶質 $Fe-8Cr-13P-7C$ 合金を下地に密着し  
て被覆させることができた。

本発明によれば、上記実施例にみられる通り、  
通常金属材料上に任意の組成の均一な表面被覆  
金属層を作製することが可能であり、この被覆金  
属層を非晶質合金層とすることも可能である。

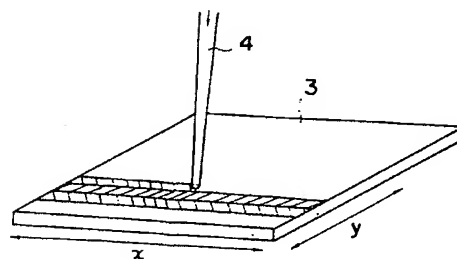
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は金属丸棒にビーム処理する方法の模式  
図であり、第2図は金属板にビーム処理する方  
法の模式図である。第3図(a)~(f)は本発明方法に  
よる試料断面の金属組織を示す電子顕微鏡像とX線  
像である。

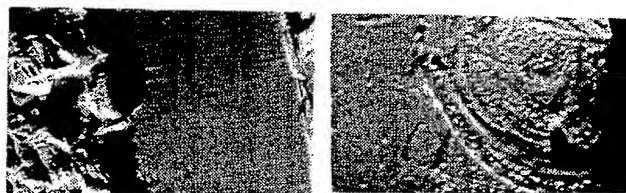
第1図



第2図



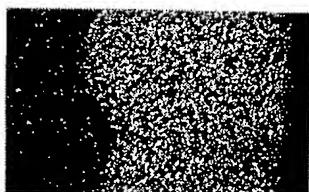
第 3 図



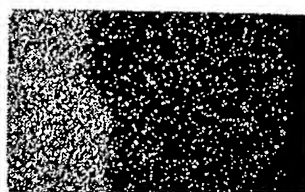
(a)



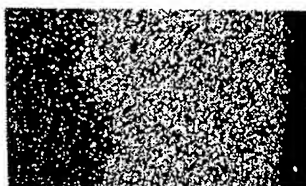
(b)



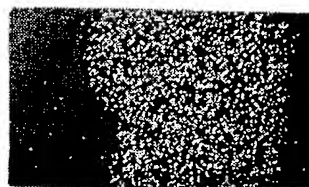
(c)



(d)



(e)



(f)